

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

JAPANESE [JP,3217225,B]

CLAIMS DETAILED DESCRIPTION TECHNICAL FIELD PRIOR ART EFFECT OF THE
INVENTION TECHNICAL PROBLEM MEANS EXAMPLE DESCRIPTION OF DRAWINGS
DRAWINGS

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

(57) [Claim(s)]

[Claim 1] Acrylic multilayer-structure polymer fine particles whose volume of voids of 5 micrometers or less of apertures measured with a method of mercury penetration of coagulation powder after desiccation it is the acrylic multilayer-structure polymer fine particles containing coagulation powder which is characterized by providing the following, and which solidifies an emulsification latex of acrylic multilayer-structure polymer, and is obtained, and a rate of fines with a particle size [of coagulation powder after desiccation] of 212 micrometers or less is 40 or less % of the weight, and is 0.7 cc or less per unit weight At least one-layer elasticity polymer layer containing polymer whose glass transition temperature T_g at the time of carrying out a polymerization to a inner layer independently melting initiation temperature of polymer is 235 degrees C or more, and is 25 degrees C or less And a hard polymer layer containing polymer whose T_g is 50 degrees C or more when a polymerization is independently carried out to the outermost layer

[Claim 2] 10 - 60 % of the weight of single functionality monomers in which an elasticity polymer layer has at least one vinyl group in which 40 - 90 % of the weight of alkyl acrylate and these which have a with a carbon number of eight or less alkyl group, and copolymerization are possible, and 100 % of the weight of these monomers components -- receiving -- a graft decussation agent -- fine particles containing polymer which consists of 0.1 - 10 % of the weight of polyfunctional cross linking agents which have 0.1 - 10 % of the weight, and at least two vinyl groups according to claim 1.

[Claim 3] Fine particles containing polymer which a hard polymer layer becomes from 60 - 100 % of the weight of alkyl methacrylate of a with a carbon number of four or less alkyl group, and 0 - 40 % of the weight of partial saturation monomers in which these and copolymerization are possible according to claim 1 or 2.

[Claim 4] Fine particles according to claim 1 to 3 whose rate of the outermost layer to the whole quantity of acrylic multilayer-structure polymer is 10 - 60% weight.

[Claim 5] 5 - 70 % of the weight per sort [at least] as which acrylic multilayer-structure polymer is chosen from alkyl acrylate and styrene which have a with a carbon number (α) of eight or less alkyl group, Methyl methacrylate of 30 - 95 % of the weight, and 20 - 30% of the weight of an innermost layer polymer obtained by carrying out the polymerization of the mixture which consists of 0.2 - 5% of the weight of a graft decussation agent, and 1 - 5% of the weight of a polyfunctional cross linking agent to 100 % of the weight of these monomer components, 70 - 90 % of the weight of alkyl acrylate which has a with a carbon number of eight or less alkyl group, (β) An aromatic series vinyl monomer of 10 - 30 % of the weight, and 25 - 45% of the weight of an interlayer polymer obtained by carrying out the polymerization of the mixture which consists of 1 - 3% of the weight of a graft decussation agent, and 0.1 - 1% of the weight of a polyfunctional cross linking agent to 100 % of the weight of these monomer components, And (γ) fine particles according to claim 1 to 4 which consist of 35 - 55% of the weight of a three-tiered structure of outermost layer polymer ** obtained by carrying out the polymerization of the mixture which consists of 85 - 97 % of the weight of methyl methacrylate, and 3 - 15 % of the weight of with a carbon number of four or less alkyl acrylate.

[Claim 6] 0 – 20 % of the weight of alkyl acrylate which has 80 – 100 % of the weight of methyl methacrylates, and a with a carbon number of eight or less alkyl group, fine particles according to claim 1 to 5 which contain further methacrylic system resin which consists of 0 – 20 % of the weight of vinyl system partial saturation monomers in which these and copolymerization are possible.

[Claim 7] A manufacture method of acrylic multilayer-structure polymer fine particles which manufacture an emulsification latex of acrylic multilayer-structure polymer characterized by providing the following, slush this emulsification latex into a coagulant solution with a temperature of 90 degrees C or more which consists of an aqueous solution which contains calcium acetate of 1.8 – 20 % of the weight of concentration with linear velocity of 0.5m/second or less, and include making it solidify It is in a molecule about a predetermined monomer. – PO three M2 Or at least one-layer elasticity polymer layer containing polymer whose glass transition temperature Tg at the time of carrying out a polymerization to a inner layer independently a polymerization is carried out using as an emulsifier a compound which has a radical expressed with $-\text{PO}_2 \text{M}$ (here, M expresses alkali metal or alkaline earth metal), and melting initiation temperature of polymer is 235 degrees C or more, and is 25 degrees C or less And a hard polymer layer containing polymer whose Tg is 50 degrees C or more when a polymerization is independently carried out to the outermost layer

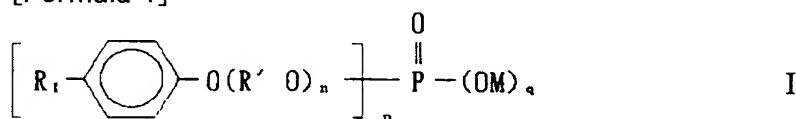
[Claim 8] 10 – 60 % of the weight of single functionality monomers in which polymer of an elasticity polymer layer has at least one vinyl group in which 40 – 90 % of the weight of alkyl acrylate and these which have a with a carbon number of eight or less alkyl group, and copolymerization are possible, and 100 % of the weight of these monomers components -- receiving -- a graft decussation agent -- a method according to claim 7 by which a polymerization is carried out using 0.1 – 10 % of the weight of polyfunctional cross linking agents which have 0.1 – 10 % of the weight, and at least two vinyl groups.

[Claim 9] A method according to claim 7 or 8 by which the polymerization of the polymer of a hard polymer layer is carried out to 60 – 100 % of the weight of alkyl methacrylate of a with a carbon number of four or less alkyl group, and these using 0 – 40 % of the weight of partial saturation monomers which can be copolymerized.

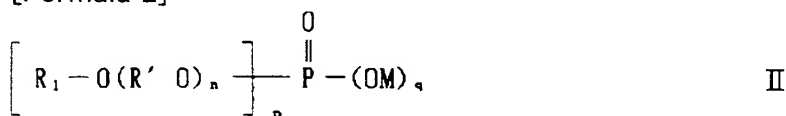
[Claim 10] A way according to claim 7 to 9 concentration of a calcium acetate aqueous solution is 1.8 – 5 % of the weight.

[Claim 11] A method according to claim 7 to 10 of being at least one sort as which an emulsifier is chosen from a compound expressed with the following general formula [1] and [2].

[Formula 1]



[Formula 2]



(However, R1 expresses the alkyl group or alkenyl radical of carbon numbers 4–8, respectively, R' expresses ethylene or a propylene radical, respectively, M expresses alkali metal or alkaline earth metal, respectively, n is the integer of 4–8, p and q are 1 or 2, respectively, and p+q is 3)

[Claim 12] A manufacture method of granularity multilayer-structure polymer fine particles including drying coagulation powder which gives acrylic multilayer-structure polymer fine particles whose volume of voids of 5 micrometers or less of apertures measured with a method of mercury penetration it is the coagulation powder which is characterized by to provide the following, and which solidifies an emulsification latex of acrylic multilayer-structure polymer, and is obtained, and a rate of fines with a particle size of 212 micrometers or less is 40 or less % of the weight after desiccation, and is 0.7 cc or less per unit weight by squeezing dehydration

method At least one-layer elasticity polymer layer containing polymer whose glass transition temperature T_g at the time of carrying out a polymerization to a inner layer independently melting initiation temperature of polymer is 235 degrees C or more, and is 25 degrees C or less And a hard polymer layer containing polymer whose T_g is 50 degrees C or more when a polymerization is independently carried out to the outermost layer

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to acrylic multilayer-structure polymer fine particles. Especially this invention relates to the fine particles of the acrylic multilayer-structure polymer which has outstanding drying characteristics including the coagulation powder obtained from the polymeric latex of an emulsion-polymerization object.

[0002]

[Description of the Prior Art] Although methacrylic system resin has weatherability, the outstanding gloss, and outstanding transparency, on the other hand, it has the defect that shock resistance is low, and the improvement is desired. In order to give shock resistance, with weatherability held, it is an effective means to introduce an acrylic elastomer, and the method of mixing the two-layer structure polymer of rubbery polymer-hard-like polymer, the three-tiered structure polymer of half-rubbery polymer-rubbery polymer-hard-like polymer, etc. until now is learned (U.S. Pat. No. 3808180, No. 3843753, the No. 4730023 specification, and JP,62-230841,A).

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] In these methods, in order to make shock resistance give, without sacrificing the gloss and transparency of methacrylic system resin original, it is necessary to make small the content rate of rubber-like components, such as alkyl acrylate in multilayer-structure polymer, and to enlarge comparatively the rate of hard monomer components, such as alkyl methacrylate ester. An acrylic elastomer is because change of the refractive index to temperature is large, so an optical property will become spoiled [tend] by the temperature change if the rate of a rubber-like component increases. Therefore, such multilayer-structure polymer becomes a hard thing inevitably, and becomes the comparatively high thing to which melting initiation temperature exceeds 235 degrees C.

[0004] On the other hand, generally, multilayer-structure polymer passes a dehydration desiccation production process, after being manufactured according to an emulsion polymerization and solidifying this emulsification latex. Under the present circumstances, hard multilayer-structure polymer which is comparatively high has the orientation for welding of the polymer particles in a latex to be unable to happen easily, and for the water content of the polymer in the collected damp or wet condition to tend to become comparatively high, at the time of coagulation. Consequently, in case it is made to dry using a squeezing dehydration extruder, a fluidized-drying machine, etc., many quantity of heat will be required, drying efficiency falls, and causing the rise of product cost poses a problem.

[0005] Then, coagulation powder had specific opening structure, and what has the comparatively few rate of fines was suitable for the desiccation methods, such as a squeezing dehydration extruder, and this invention persons found out excelling in the drying efficiency, as a result of examining the fine-particles structure of coagulation powder where the melting initiation temperature of polymer is 235 degrees C or more and where it excelled in the drying efficiency of hard acrylic multilayer-structure polymer comparatively, in view of such a condition.

[0006]

[Means for Solving the Problem] Therefore, at least one-layer elasticity polymer layer in which melting initiation temperature of polymer is 235 degrees C or more, and, as for this invention, the glass transition temperature T_g at the time of carrying out a polymerization to a inner layer independently contains polymer which is 25 degrees C or less. And they are the acrylic multilayer-structure polymer fine particles containing coagulation powder with which T_g solidifies an emulsification latex of acrylic multilayer-structure polymer which has a hard polymer layer containing polymer which is 50 degrees C or more, and is obtained when a polymerization is independently carried out to the outermost layer. Acrylic multilayer-structure polymer fine particles whose volume of voids of 5 micrometers or less of apertures measured with a method of mercury penetration of coagulation powder after desiccation a rate of fines with a particle size [of coagulation powder after desiccation] of 212 micrometers or less is 40 or less % of the weight, and is 0.7 cc or less per dry unit weight are offered.

[0007] Multilayer-structure polymer useful to this invention has a hard polymer layer containing polymer whose T_g at the time of having at least one-layer elasticity polymer layer containing polymer whose glass transition temperature at the time of carrying out a polymerization to a inner layer independently is 25 degrees C or less, and carrying out a polymerization to the outermost layer independently is 50 degrees C or more. 10 - 60 % of the weight of single functionality monomers which have at least one vinyl group in which 40 - 90 % of the weight of alkyl acrylate and these which have a with a carbon number of eight or less alkyl group, and copolymerization are possible as polymer which constitutes an elasticity polymer layer, for example, and 100 % of the weight of these monomers components -- receiving -- a graft decussation agent -- there is polymer which consists of 0.1 - 10 % of the weight of polyfunctional cross linking agents which have 0.1 - 10 % of the weight and at least two vinyl groups. A rate of this alkyl acrylate and a single functionality monomer is determined by refractive index when the transparency of a resin constituent is required. The shock resistance of polymer from which alkyl acrylate is obtained at less than 40% tends to fall. 25 degree C or less of T_g (s) when T_g of this elasticity polymer becomes good and shock resistance at the time of low temperature of a resin constituent obtained, so that it is low carries out a polymerization independently are 10 degrees C or less still more preferably.

[0008] As an example of alkyl acrylate which has a with a carbon number of eight or less alkyl group, methyl acrylate, ethyl acrylate, propylacrylate, n-butyl acrylate, 2-ethylhexyl acrylate, etc. are mentioned, and it is n-butyl acrylate preferably. These are independent or are used in two or more sorts of combination. As an example of a single functionality monomer which can be copolymerized, vinyl monomers, such as aromatic series partial saturation monomers, such as styrene, vinyltoluene, and alpha methyl styrene, and phenyl methacrylate, and naphthyl methacrylate, are mentioned. As a monomer for adjusting especially a refractive index, styrene is desirable.

[0009] Unlike the reactivity of others [reactivity / of a functional group / of at least one piece], allyl ester of an acrylic acid, a methacrylic acid, a maleic acid, and a fumaric acid is mentioned [for example,], but a graft decussation agent has allyl compound acrylate and especially desirable allyl compound methacrylate. Moreover, a polyfunctional cross linking agent has the the same reactivity of two or more functional groups, for example, 1 and 3-butylene dimethacrylate and 1,4-butanediol diacrylate are mentioned.

[0010] On the other hand, what polymer which constitutes the outermost layer is a hard polymer with which T_g at the time of carrying out a polymerization independently becomes 50 degrees C or more, for example, consists of 60 - 100 % of the weight of alkyl methacrylate of a with a carbon number of four or less alkyl group and 0 - 40 % of the weight of partial saturation monomers in which these and copolymerization are possible is mentioned. As an example of alkyl methacrylate which has a with a carbon number of four or less alkyl group, methyl methacrylate, ethyl methacrylate, and n-butyl methacrylate are mentioned, and especially methyl methacrylate is desirable. Moreover, as an example of a partial saturation monomer in which these and copolymerization are possible, 1,3-butadiene, 2, 3-butadiene, vinyltoluene, cyclohexyl methacrylate, benzyl methacrylate, acrylonitrile, a methacrylonitrile, etc. are mentioned other than all the above-mentioned monomers except a graft decussation agent and a polyfunctional

cross linking agent, and these are independent or are used in two or more sorts of combination. [0011] This outermost layer has the work which makes handling easy by carrying out graft association with the inner layer section, and raising the compatibility of an elastic body and matrix resin, and covering an elastic body. Therefore, as for a rate of the outermost layer to the whole quantity, it is desirable that it is below 10-% of the weight or more 60% weight. At less than 10 % of the weight, since covering of an elastic body becomes imperfect while compatibility with matrix resin worsens, adhesiveness may become large and handling nature may worsen.

Moreover, if it exceeds 60 % of the weight, a content of an elastic body occupied to the whole will decrease, and it will be hard to discover the shock-proof improvement effect.

[0012] In addition, about a inner layer and the outermost layer of multilayer-structure polymer in this invention, if Tg and a presentation fulfill the aforementioned conditions, it can be made structure of arbitration. Therefore, as long as a inner layer has at least one-layer elasticity polymer layer, it may be the multilayer structure more than two-layer [which has an interlayer and an innermost layer]. As concrete structure, a three-tiered structure polymer an elasticity polymer layer and whose outermost layer a hard polymer layer and an interlayer are [a inner layer / an elasticity polymer layer and an outer layer] hard polymer layers for a two-layer structure polymer of a hard polymer layer or an innermost layer, or 4 layer-structure polymer an elasticity polymer layer and whose outermost layer a hard polymer layer and the third layer are [an innermost layer] hard polymer layers for an elasticity polymer layer and the second layer is mentioned, for example. In which such structures, Tg of layers other than one layer is not limited among Tg of hard polymer layers other than the outermost layer, and an elasticity polymer layer.

[0013] As a still more concrete example of acrylic multilayer-structure polymer in this invention 5 - 70 % of the weight per sort [at least] chosen from alkyl acrylate and styrene which have a with a carbon number of eight or less alkyl group, Methyl methacrylate of 30 - 95 % of the weight, and 20 - 30% of the weight of an innermost layer polymer obtained by carrying out the polymerization of the mixture which consists of 0.2 - 5% of the weight of a graft decussation agent, and 1 - 5% of the weight of a polyfunctional cross linking agent to 100 % of the weight of these monomer components, 70 - 90 % of the weight of alkyl acrylate which has a with a carbon number of eight or less alkyl group, (beta) An aromatic series vinyl monomer of 10 - 30 % of the weight, and 25 - 45% of the weight of an interlayer polymer obtained by carrying out the polymerization of the mixture which consists of 1 - 3% of the weight of a graft decussation agent, and 0.1 - 1% of the weight of a polyfunctional cross linking agent to 100 % of the weight of these monomer components, And (gamma) what consists of 35 - 55% of the weight of a three-tiered structure of outermost layer polymer ** obtained by carrying out the polymerization of the mixture which consists of 85 - 97 % of the weight of methyl methacrylate and 3 - 15 % of the weight of with a carbon number of four or less alkyl acrylate can be mentioned.

[0014] As alkyl acrylate which has alkyl acrylate which has a with a carbon number of eight or less alkyl group, and a with a carbon number of four or less alkyl group, there are some which were mentioned above, for example. Moreover, a graft decussation agent and a polyfunctional cross linking agent may also be mentioned above, for example. Acrylic multilayer-structure polymer in this invention is manufactured according to an emulsion polymerization, and an emulsion polymerization is the range which can form the above-mentioned polymer configuration unit, and is carried out with a monomer presentation of arbitration.

[0015] Although especially a method of polymerization initiation is not limited, it is desirable to be carried out as a radical polymerization initiator using a redox system initiator which consists of combination of persulfuric acid compounds, such as azo compounds, such as peroxides, such as benzoyl peroxide, a cumene hydroperoxide, and a hydrogen peroxide, and azobisisobutyronitril, ammonium persulfate, and potassium persulfate, a perchloric acid compound, a perboric acid compound or a peroxide, and a reducibility sulfoxy compound.

[0016] And said monomer, polymerization initiator, etc. may be added by method of well-known arbitration, such as a package addition method, a division addition method, a continuation addition method, a monomer addition method, and an emulsion addition method. Moreover, in order to carry out the nitrogen purge of the system of reaction in order to advance a reaction smoothly, or to remove a residue monomer, the temperature up of the system of reaction after

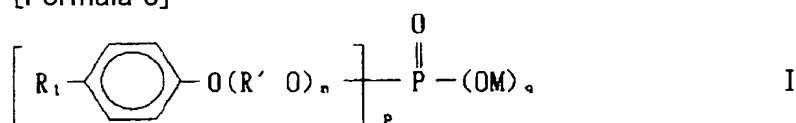
reaction termination is carried out, a special catalyst is added, or a thing method may be taken. [0017] Each class is desirable and a range of 30–120 degrees C of polymerization temperature for forming polymer of each class is 50–100 degrees C more preferably. Moreover, especially a ratio of a monomer/water is not limited, but it is [one to about 1/5] good 1 / that it is usually the range of 1 / 1.5 – 1/3. In addition, additives usually added at the time of a polymerization, such as a chain transfer agent and an ultraviolet ray absorbent, can be used.

[0018] Moreover, especially an emulsifier used in this invention is in a molecule, although not limited. – They are PO three M2 or –PO2 M (here). M -- alkali metal or alkaline earth metal -- expressing -- using a compound which has a radical expressed When polymer obtained by making it solidify in a **** calcium acetate aqueous solution mentioned later is added to methacrylic system resin, coloring of mold goods which use the resin constituent and are obtained is not generated, either, and the corrosion behavior of the resin constituent becomes small, and it is desirable.

[0019] As an example of an emulsifier, it is the following general formula [1] or [2].

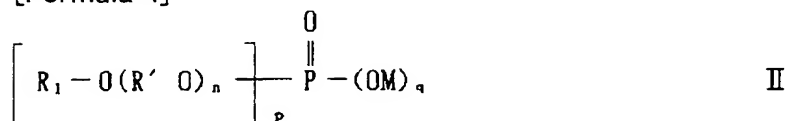
[0020]

[Formula 3]



[0021]

[Formula 4]



[0022] (However, R1 expresses the alkyl group or alkenyl radical of carbon numbers 4–8, respectively.) R' expresses ethylene or a propylene radical, respectively, and M expresses alkali metal or alkaline earth metal, respectively. n is the integer of 4–8 and p and q are 1 or 2, respectively. The phosphate expressed or those mixture can be mentioned. p+q -- 3 -- it is -- There are phosphate expressed or those mixture. As desirable phosphate A Monod n-buthylphenyl PENTA oxyethylene phosphoric acid, a G n-buthylphenyl PENTA oxyethylene phosphoric acid, A Monod n-pentyl FENIRUHEKISA oxyethylene phosphoric acid, a G n-pentyl FENIRUHEKISA oxyethylene phosphoric acid, A Monod n-heptyl FENIRUPENTA oxyethylene phosphoric acid, a G n-heptyl FENIRUPENTA oxyethylene phosphoric acid, A Monod n-pentyloxy hepta-oxyethylene phosphoric acid, a G n-pentyloxy hepta-oxyethylene phosphoric acid, The alkali-metal salt or alkaline-earth-metal salt of a Monod n-hexyloxy PENTA oxyethylene phosphoric acid or a G n-hexyloxy PENTA oxyethylene phosphoric acid is mentioned. As this alkali metal, sodium or a potassium is desirable, and calcium or barium is desirable as an alkaline earth metal. These phosphate is independent or each can be used for it as mixture of each monoester and diester.

[0023] moreover -- although it cannot generally determine since the amount of the above-mentioned phosphate used is closely connected with the class of monomer which carries out a polymerization, polymerization conditions, etc. -- this invention -- setting -- the monomer 100 weight section -- receiving -- desirable -- 0.1 – 10 weight section -- it is the range of 0.5 – 5 weight section more preferably. As the coagulation method of collecting polymer from the emulsification latex in this invention, although there is especially no limitation, in order to raise drying efficiency, there is little moisture content of coagulation powder, and the way the amount of fines decreases is desirable. It is 0.5m/second or less in linear velocity about the latex obtained according to the emulsion polymerization, and it slushes into a coagulant solution with a temperature of 90 degrees C or more which consists of an aqueous solution containing calcium acetate of 1.8 – 20 % of the weight of concentration, and, specifically, the method of making it solidify is mentioned.

[0024] Although the temperature of the coagulant solution for obtaining coagulation powder with few rates of fines with little [and] target moisture content cannot generally be ***** (ed) since it is influenced of coagulation conditions, such as shearing force by the class of monomer which can form desired polymer, the amount, or stirring, generally the range of it is 90 degrees C – 100 degrees C preferably 90 degrees C or more. Whenever [coagulation solution temperature] may have the high moisture content of coagulation powder at less than 90 degrees C, and the amount of fines may increase.

[0025] Although the class of coagulant is not limited especially, either, in order to lessen moisture content, the water-soluble compound with which the coagulation force contains comparatively big calcium ion is desirable, and it is good to use a calcium acetate aqueous solution. Generally the concentration of a calcium acetate aqueous solution is 1.8 – 5 % of the weight preferably 1.8 to 20% of the weight. At less than 1.8 % of the weight, if the water content of the case where it is stabilized and polymer cannot be collected, or coagulation powder may become high and it exceeds 20 % of the weight, calcium acetate may deposit by the temperature change of a calcium acetate solution, and it is not desirable. In addition, little direction of the amount of the point of cost to the calcium acetate used is desirable.

[0026] As a coagulant, otherwise, although magnesium sulfate and an aluminum sulfate can be used, since the coagulation force is weak, by the coagulation by magnesium sulfate, it becomes what has comparatively many moisture content at the temperature of 100 degrees C or less. For this reason, in order to make moisture content low by this method, it is necessary to carry out elevated-temperature pressure treatment of the polymer of the shape of collected humidity. On the other hand, although moisture content decreases comparatively in the coagulation by the aluminum sulfate since the coagulation force of aluminum ion is strong, there is orientation which a resin constituent wears yellow and the optical property falls when the polymer obtained is added to methacrylic system resin, and becomes the large thing of heat coloring nature.

[0027] Although it is also possible to use together with other acids or a base the calcium acetate used for recovery if needed, since it becomes the calcium salt of non-solubility in case it uses together with mineral salt, such as a sulfate and a carbonate, it is not desirable. Although the speed when slushing a latex into coagulation liquid cannot generally be determined, either, since it is influenced of other coagulation conditions, linear velocity is carried out [second] in 0.5m /or less, if possible, it slushes into coagulation liquid at a low speed, and it is good to make it solidify. When linear velocity exceeds a second in 0.5m /, the moisture content of coagulation powder tends [comparatively] to increase.

[0028] The coagulation powder (humidity-like polymer) which solidified the emulsification latex and was obtained is usually rinsed with about 1 to 100-time water. Then, it is made to dry after dehydration using a squeezing dehydrator, a fluidized-drying machine, etc. with a centrifugal dehydrator or a decanter dehydrator. A rate of drying becomes quick and the desiccation in this case has it. [so efficient that the moisture content of coagulation powder is low] Here, the magnitude to which the water made into a problem exists in coagulation powder exists in a minute opening several micrometers or less. Therefore, moisture content of that from which the volume of voids of 5 micrometers or less of apertures measured with the method of mercury penetration after drying coagulation powder is set to 0.7 cc or less per dry unit weight decreases, and it is excellent in drying efficiency. Since the volume of voids of 5 micrometers or less of apertures increases relatively [the moisture content in coagulation powder] in a thing 0.7 cc [per dry unit weight] or more, a rate of drying becomes slow.

[0029] Moreover, the description of the coagulation powder for making it dry efficiently using a squeezing dehydration extruder has the large mean particle diameter of not only lessening moisture content but coagulation powder, and it is effective that there are few amounts of fines. Specifically, it is good after desiccation that it is the coagulation powder with which it has the above-mentioned opening structure, and the rate of fines that particle size is 212 micrometers or less becomes 40 or less % of the weight. after desiccation -- the rate of fines with a particle size of 212 micrometers or less -- 40 % of the weight -- super- -- ** -- with coagulation powder [like], if the amount of supply of coagulation powder is raised, stagnation of the water dehydrated in the squeezing section will become remarkable, and a surging phenomenon will

become easy to happen. Therefore, supply of the coagulation powder to a squeezing dehydration extruder is restricted, and the marginal amount of supply decreases.

[0030] Since the desiccation powder which is excellent in handling nature is obtained by granularity in desiccation by the squeezing dehydrator, it is especially desirable. In desiccation by the fluidized-drying machine, bulk density tends to become low, it is common for the fluidity as fine particles not to be good, either, and blocking becomes easy to take place. Moreover, since it becomes fines-like, it is easy to disperse and there is also a problem that it is inferior to workability or the danger of dust explosion is also left behind. In desiccation by squeezing dehydration, such fault is canceled and the granularity fine particles which were extremely excellent in workability are obtained.

[0031] The multilayer-structure polymer fine particles obtained by drying can add a stabilizer, a plasticizer, a color, etc. methacrylic resin and if needed, can process them by well-known methods, such as carrying out melting kneading at 200-300 degrees C after mixing using an extruder with a Henschel mixer etc., and can be fabricated by well-known methods, such as an injection-molding method. Although not limited especially about the description of the methacrylic resin used at this time, 0 - 20 % of the weight of alkyl acrylate which has 80 - 100 % of the weight of methyl methacrylates and a with a carbon number of eight or less alkyl group, and the thing which consists of 0 - 20 % of the weight of vinyl system partial saturation monomers in which these and copolymerization are possible are mentioned, for example. There are some which were mentioned above as an example of the alkyl acrylate which has a with a carbon number of eight or less alkyl group.

[0032] In the case of mixing with multilayer-structure polymer fine particles and methacrylic resin, especially the mixing ratio may not be limited but the all may be multilayer-structure polymer fine particles depending on the case. However, in order to maintain fabrication nature, 1 - 50 % of the weight is desirable as a content of a multilayer-structure elastic body.

[0033]

[Example] Hereafter, an example explains this invention further. In addition, the "section" in an example expresses the "weight section", and expresses "% of the weight""%." Moreover, the optical property in an example and evaluation of Izod impactive strength were performed using the test piece which injection molds on condition that the following and is obtained.

[0034] Injection molding machine: Japan Steel Works Make, 250 degrees C of V-17-65 mold screw-type automatic injection-molding-machine injection-molding condition: cylinder temperatures, injection-pressure test-piece size of 700kg/cm²: The melting initiation temperature of 110mmx110mmx2mm 70mmx12.5mmx6.2mm1. polymer was measured under the following condition using the flow tester.

[0035]

Cylinder pressure : 20 kgf/cm² die : L= 10.00mm D= 1.00mm shearing stress : 4.903E5 dyn/cm² measurement initiation temperature : 100-degree-C programming rate : It is remaining-heat time amount by 6.0-degree-C/. : 300-second 2. water content (WC) % carried out hot air drying of the humidity-like polymer 5g at 180 degrees C for 1 hour, measured dry weight (WD), and found it using formula: $WC = [(5-WD) / WD] \times 100$.

3. The following procedures performed measurement of mean particle diameter. That is, although the large thing of an opening was turned for 10g of desiccation **** which were made to dry humidity-like polymer at 75 degrees C for 24 hours, and were obtained up and the sieve (63 micrometers of openings, 106 micrometers, 212 micrometers, 300 micrometers, 500 micrometers, 850 micrometers, 1400 micrometers, and 2000 micrometers) was piled up in order, it put into the maximum upper case and the electric shaker performed sieving for 30 minutes. Then, the fine-particles weight on the sieve of each stage was measured, the weight which passed through the bottom of a opening-of-sieve aperture was integrated, and the particle-size average over sample weight was calculated.

4. The rate of fines operated it in the same procedure as 3, and was performed by calculating the rate to sample weight from the fine-particles weight which passed the 212-micrometer sieve.

5. Measurement of aperture volume performed humidity-like polymer at 75 degrees C, using as a

sample the desiccation powder which was dried for 24 hours and obtained. After adding and carrying out indirect desulfurization mind of this sample (about 0.12g) to the glass capillary for 30 minutes and making it a vacua, it was filled up with mercury into the capillary and measured using the porosimeter (AMUKO MODEL 2000 mold).

6. Corrosion behavior put in the general mild steel which carried out mirror polishing into the extrusion pellet, held it for 60 minutes at 250 degrees C, observed the surface, and evaluated it by the following.

[0036] O [It measured based on D-1003.] Surface change-less ** .. Surface metallic luster is fall x.. 7. all ** (total light transmission) by which surface metallic luster was lost is ASTM.

8. Haze value is ASTM. It measured based on D-1003.

9. YI value is ASTM. It measured based on D-1925.

10. Izod impactive strength (with a notch) is ASTM. It measured based on D-256.

11. The fluidized-drying property dried the humidity-like polymer {5x (100+WC)} g measured so that it might be set to 500g by desiccation **** for 40 minutes on conditions with the warm air temperature of 70 degrees C, a second [airflow of 71cm³ / second], and a blowdown speed [of warm air] of 40cm [/second], and evaluated it by asking for the water content at that time.

12. The dehydration speed in a squeezing dehydration extruder was found in the following way.
[0037]

squeezing dehydration extruder: Toshiba Machine Co., Ltd. make TEM-120 Biaxial mold method barrel aperture: 120mm screw speed: slit gap for 50 - 200rpm dehydration: -- 0.2mm cylinder laying temperature: -- C1/C2/C3/C4/C5/C6=140/180/180/150/150/150 (degree C)

Connection immobilization is carried out and above equipment is constituted so that each two screw axes may be parallel about barrel block No.1-No.10 of ten totals, respectively, in the condition that the screw with the two same configurations geared mutually, makes an axis parallel and is inserted in the interior of a barrel.

[0038] As shown in drawing 1 , the configuration of a barrel is the structure as what is used for the usual biaxial extruder where barrel block No.1, and 2, 4, 6, 8, 9 and 10 are the same, and consists of a barrel block which does not have the structure according to rank. Many slits for dehydration with a slit gap which lets only a liquid pass are formed in the side of each barrel block of No.3, and 5 and 7. Barrel block A hopper is attached in the raw material input port of the upper surface of No.1, and raw material injection equipment is arranged above the hopper.

[0039] The screw inserted in the barrel which consists of the above configuration is constituted combining suitably the screw block and knee DINGU disk which have various screw structures and length so that various configurations can be taken. In this example, various screw blocks and a knee DINGU disk were combined, and two screws whose overall lengths are 4465mm with the same structure have been obtained.

[0040] Drawing 2 shows the shaft-orientations structure of the above-mentioned screw, and turns it at the tip of a barrel. The screw S block length / lead (number) or the knee DINGU disk N block length / ** (number) The 5mm O ring of two sheets for the longitudinal adjustment from a driving shaft side, S160/160(5), S130/130(3) S65/130(1), N 130/7 (1), N65/5(1) N80/7(1) L50/100(4) S160/160(2), S80/160(1) S260/130(1) S65/130(1), N80/7(1) L50/100(1) S160/160 (2), S -- 80/160 (1), N 130/7 (1), and S -- 260/130 (1), N 130/7 (1), and S -- 260/130 (1), N 80/7 (5), and S -- 80/160 (2) and S -- it is combined in 130/130 (1) of sequence. In addition, while S shows a screw block during this publication and N shows a knee DINGU disk, the block to which the block to which L was given means left-handed rotation, and L is not given for the direction of torsion means right-handed rotation, i.e., the forward direction.

[0041] Penetration insertion is carried out at the above-mentioned barrel 2 in the condition that the screw of 2 pairs which consists of this configuration geared mutually, and the end face is connected with a driving source equipped with a gear change function. Therefore, for the biaxial extrusion mold dehydrator of this example obtained in this way, the portion of barrel block No.1 is the raw material injection section and a barrel block. No.3, and 5 and 7 constitute the squeezing section which the deliquoring section, barrel block No.4, and 6 become from a knee DINGU disk and a reverse screw block.

[0042] When the polymer of the shape of humidity acquired by carrying out centrifugal hydroextraction to such a 2 shaft type squeezing dehydration extruder after coagulation is supplied from feeding opening, the polymer which the shape of a flake fused is obtained from the outlet of barrel block No.10. The dehydration speed of each humidity-like polymer showed the amount of supply of the maximum from which flake-like polymer is obtained stably in the amount of desiccation polymer, when the amount of supply of humidity-like polymer and the rotational frequency of a driving shaft were raised maintaining balance.

[0043] Afterbaking was carried out, and when [at which the deionized water 300 section was taught to the reaction container made from example 1(A) stainless steel] inside ** became 80 degrees C, the mixture of the following presentation was thrown in.

Deionized water The five sections Sodium formaldehyde sulfoxylate The 0.48 sections Two monohydrates (henceforth a Rongalite)

Ferrous sulfate The 0.4x10⁻⁶ section Disodium ethylenediaminetetraacetate The mixture of the following presentation which carried out the nitrogen purge of the 1.2x10⁻⁶ ***** mixture beforehand after maintenance for 15 minutes at 80 degrees C was dropped over 2 hours, and the polymerization was carried out for 1 hour, keeping at 80 degrees C. The conversion of the obtained latex was 99% or more.

[0044]

54.0% [of methyl methacrylates], and styrene 5.0% The 40 sections And mixture of 41.0% of butyl acrylates 1, 3-butylene dimethacrylate The 1.1 sections Maleic-acid diaryl The 0.14 sections t-butyl hydroperoxide The 0.08 sections Monod n-pentyl phenyl hexa oxyethylene The 1.20 sections Sodium phosphate and G n-pentyl FENIRUHEKI 1:1 mixture of SAOKISHI ethylene sodium phosphate (henceforth Emulsifier A)

(B) After supplying mixture (b) of the following presentation in the above-mentioned reactor and holding for 15 minutes at 80 degrees C succeedingly, the polymerization of mixture (b) of the following presentation which carried out the nitrogen purge beforehand was dropped and carried out over 3 hours for further 3 hours. The conversion of the obtained latex was 99% or more, and particle diameter was 0.25 micrometers.

[0045]

(b) A Rongalite The 0.2 sections Deionized water The five sections (b) styrene The 10.0 sections Butyl acrylate The 50.0 sections 1, 3-butylene dimethacrylate The 0.2 sections Maleic-acid diaryl The 1.0 sections A cumene hydroperoxide The 0.17 section After throwing in the mixture (Ha) of the following presentation in the emulsifier A1.8 section (C), next the above-mentioned reactor and holding for 30 minutes, the polymerization of mixture (d) of the following presentation which carried out the nitrogen purge beforehand was dropped and carried out over 4 hours for further 1 hour. The conversion of the obtained latex was 99% or more, and particle diameter was 0.27 micrometers.

[0046] The latex of the polymer obtained by the above is made into Lx-**.

(c) A Rongalite The 0.2 sections Deionized water The five sections (d) methyl methacrylate The 57 sections A methyl acrylate The three sections t-butyl hydroperoxide The 0.1 sections A normal octyl mercaptan The calcium acetate aqueous solution was taught to the container made from the 0.2 (section D) stainless steel 1.8% as a recovery agent, the temperature up was carried out to 90 degrees C under stirring, the latex manufactured previously was continuously added with the linear velocity of 0.5m/second or less, and it held to this temperature for 30 minutes after that. It carried out the ** exception with the centrifugal dehydrator, washing polymer by deionized water, after cooling to a room temperature, and white humidity-like polymer was obtained. This was dried with the squeezing dehydrator or the fluidized-drying machine, and Polymer A was obtained. The coagulation powder property and drying characteristics in this case are shown in a table 1.

[0047] Afterbaking was carried out, and when [at which the deionized water 300 section was taught to the reaction container made from example 2(A) stainless steel] inside ** became 80 degrees C, the mixture of the following presentation was thrown in.

Rongalite The 0.48 sections Ferrous sulfate The 0.4x10⁻⁶ section Disodium ethylenediaminetetraacetate The mixture of the following presentation which carried out the

nitrogen purge of the 1.2×10^{-6} ***** mixture to 80 degrees C beforehand after maintenance for 15 minutes was dropped over 2 hours, and the polymerization was carried out for 1 hour, keeping at 80 degrees C. The conversion of the obtained latex was 99% or more.

[0048]

54.0% [of methyl methacrylates], and styrene 6.0% The 40 sections And the mixture of 40.0% of butyl acrylates 1, 3-butylene dimethacrylate The 1.1 sections Maleic-acid diaryl The 0.14 sections t-butyl hydroperoxide The 0.08 sections Emulsifier A The 1.20 sections (B) After supplying mixture (b) of the following presentation in the above-mentioned reactor and holding for 15 minutes at 80 degrees C succeedingly, the polymerization of mixture (b) of the following presentation which carried out the nitrogen purge beforehand was dropped and carried out over 3 hours for further 3 hours. The conversion of the obtained latex was 99% or more, and particle diameter was 0.23 micrometers.

[0049]

(b) A Rongalite The 0.2 sections Deionized water The five sections (b) styrene The 11.0 sections Butyl acrylate The 49.0 sections 1, 3-butylene dimethacrylate The 0.2 sections Maleic-acid diaryl The 1.0 sections A cumene hydroperoxide The 0.17 section After throwing in the mixture (Ha) of the following presentation in the emulsifier A1.8 section (C), next the above-mentioned reactor and holding for 30 minutes, the polymerization of mixture (d) of the following presentation which carried out the nitrogen purge beforehand was dropped and carried out over 3 hours for further 1 hour. The conversion of the obtained latex was 99% or more, and particle diameter was 0.27 micrometers.

[0050] The latex of the obtained polymer is made into Lx-**.

(c) A Rongalite The 0.2 sections Deionized water The five sections (d) methyl methacrylate The 95 sections A methyl acrylate The five sections t-butyl hydroperoxide The 0.2 sections A normal octyl mercaptan The calcium acetate aqueous solution was taught to the container made from the 0.3 (section D) stainless steel 1.8% as a recovery agent, the temperature up was carried out to 90 degrees C under stirring, the latex manufactured previously was continuously added with the linear velocity of 0.5m/second or less, and it held for 30 minutes to this temperature after that. It carried out the ** exception with the centrifugal dehydrator, washing polymer by deionized water, after cooling to a room temperature, and white humidity-like polymer was obtained. This was dried with the squeezing dehydrator or the fluidized-drying machine, and Polymer B was obtained. The coagulation powder property and drying characteristics in this case are shown in a table 1.

[0051] Next, the screw die pressing appearance machine (Japan Steel Works Make, a P-40-26 AB-V mold, ratio-of-length-to-diameter=26) of 40mm of appearances phi was used, melting kneading of the this methacrylic resin [2000g of fine particles and 2000g (AKURI pet VH (registered trademark): Mitsubishi Rayon Co., Ltd. product) of methacrylic resin] mixture was carried out at the cylinder temperature of 200-260 degrees C, and the die temperature of 250 degrees C, it considered as the pellet, and the shock-proof methacrylic resin constituent of 25% of content of a multilayer-structure acrylic elastomer was obtained.

[0052] The evaluation result of this resin constituent is shown in a table 2.

Afterbaking was carried out, and when [at which the deionized water 300 section was taught to the reaction container made from example 3(A) stainless steel] inside ** became 80 degrees C, the mixture of the following presentation was thrown in.

Rongalite The 0.48 sections Ferrous sulfate The 0.4×10^{-6} section Disodium ethylenediaminetetraacetate The mixture of the following presentation which carried out the nitrogen purge of the 1.2×10^{-6} ***** mixture to 80 degrees C beforehand after maintenance for 15 minutes was dropped over 2 hours, and the polymerization was carried out for 1 hour, keeping at 80 degrees C. The conversion of the obtained latex was 99% or more.

[0053]

33.0% of methyl methacrylates, ***** The 40 sections Chill 67.0% mixture 1, 3-butylene dimethacrylate The 1.1 sections Maleic-acid diaryl The 0.14 sections t-butyl hydroperoxide The 0.08 sections Emulsifier A The 1.20 sections (B) After supplying mixture (b) of the following presentation in the above-mentioned reactor and holding for 15 minutes at 80 degrees C

succeedingly, the polymerization of mixture (b) of the following presentation which carried out the nitrogen purge beforehand was dropped and carried out over 3 hours for further 3 hours. The conversion of the obtained latex was 99% or more, and particle diameter was 0.23 micrometers.

[0054]

(b) A Rongalite The 0.2 sections Deionized water The five sections (b) styrene The 11.0 sections Butyl acrylate The 49.0 sections 1, 3-butylene dimethacrylate The 0.2 sections Maleic-acid diaryl The 1.0 sections A cumene hydroperoxide The 0.17 section After throwing in the mixture (Ha) of the following presentation in the emulsifier A1.8 section (C), next the above-mentioned reactor and holding for 30 minutes, the polymerization of mixture (d) of the following presentation which carried out the nitrogen purge beforehand was dropped and carried out over 3 hours for further 1 hour. The conversion of the obtained latex was 99% or more, and particle diameter was 0.27 micrometers.

[0055]

(c) A Rongalite The 0.2 sections Deionized water The five sections (d) methyl methacrylate The 95 sections A methyl acrylate The five sections t-butyl hydroperoxide The 0.2 sections A normal octyl mercaptan The calcium acetate aqueous solution was taught to the container made from the 0.3 (section D) stainless steel 1.8% as a recovery agent, the temperature up was carried out to 90 degrees C under stirring, with the linear velocity of 0.5m/second or less, it added continuously and the latex manufactured previously was held for 30 minutes after that. It carried out the ** exception with the centrifugal dehydrator, washing polymer by deionized water, after cooling to a room temperature, and white humidity-like polymer was obtained. This was dried with the squeezing dehydrator or the fluidized-drying machine, and Polymer C was obtained. The coagulation powder property and drying characteristics in this case are shown in a table 1.

[0056] The magnesium sulfate mixture solution was taught to the example 4 reaction container 2.6% as a recovery agent, the temperature up was carried out to 90 degrees C under stirring, polymer latex Lx-** obtained in the example 2 was continuously added with the linear velocity of 0.5m/second or less, and it held to this temperature for 30 minutes after that. Furthermore, the slurry obtained above was moved to GL iron pot in which pressure treatment is possible, and was maintained at the pressurization condition for 30 minutes at 130 degrees C. It carried out the ** exception with the centrifugal dehydrator, washing polymer by deionized water, after cooling to a room temperature, and white humidity-like polymer was obtained. This was dried with the squeezing dehydrator or the fluidized-drying machine, and Polymer D was obtained. The coagulation powder property and drying characteristics in this case are shown in a table 1.

[0057] The magnesium sulfate mixture solution was taught to the example of comparison 1 reaction container 2.6% as a recovery agent, the temperature up was carried out to 90 degrees C under stirring, polymer latex Lx-** obtained in the example 1 was continuously added with the linear velocity of 0.5m/second or less, and it held to this temperature for 30 minutes after that. It carried out the ** exception with the centrifugal dehydrator, washing polymer by deionized water, after cooling to a room temperature, and white humidity-like polymer was obtained. This was dried with the squeezing dehydrator or the fluidized-drying machine, and Polymer E was obtained. The coagulation powder property and drying characteristics in this case are shown in a table 1.

[0058] The calcium acetate aqueous solution was taught to the example of comparison 2 reaction container 1.8% as a recovery agent, the temperature up was carried out to 75 degrees C under stirring, polymer latex Lx-** obtained in the example 1 was continuously added with the linear velocity of 0.5m/second or less, and it held to this temperature for 30 minutes after that. It carried out the ** exception with the centrifugal dehydrator, washing polymer by deionized water, after cooling to a room temperature, and white humidity-like polymer was obtained. This was dried with the squeezing dehydrator or the fluidized-drying machine, and Polymer F was obtained. The coagulation powder property and drying characteristics in this case are shown in a table 1.

[0059] The calcium acetate aqueous solution was taught to the example of comparison 3 reaction container 1.8% as a recovery agent, the temperature up was carried out to 90 degrees C under stirring, polymer latex Lx-** obtained in the example 1 was continuously added with the

linear velocity of 0.5m/second or less, and it held to this temperature for 30 minutes after that. It carried out the ** exception with the centrifugal dehydrator, washing polymer by deionized water, after cooling to a room temperature, and white humidity-like polymer was obtained.

Furthermore, the humidity-like polymer by which minute grinding was carried out by stirring using a large-sized Henschel mixer in this humidity-like polymer was obtained. This was dried with the squeezing dehydrator or the fluidized-drying machine, and Polymer G was obtained. The coagulation powder property and drying characteristics in this case are shown in a table 1.

[0060] Actuation of an example 2 was repeated except having changed five to example 9 emulsifier, and its addition, as shown in a table 2. A result is shown in a table 2.

The property of the desiccation powder by the squeezing dehydration extruder obtained in the example of experiment 1 example 2 and the desiccation powder by the fluidized-drying machine was compared.

[0061] Although both sides of quality were good, since the desiccation powder by the fluidized-drying machine was with a mean particle diameter of 340 micrometers as, it was detailed compared with the squeezing dehydration extrusion powder with which mean particle diameter is set to 850 micrometers by the shape of a granule flake, lacking in the fluidity, and inferior also to blocking nature. Moreover, although its scattering of dust was large since the desiccation powder by the fluidized-drying machine was fines-like when 2000g of desiccation powder by this fluidized-drying machine, 2000g of desiccation powder of the shape of a granule flake by squeezing dehydration, and 2000g (AKURI pet VH (registered trademark): Mitsubishi Rayon Co., Ltd. product) of methacrylic resin were used as mixture for size enlargement, with the desiccation powder of the shape of a granule flake by squeezing dehydration, there was almost no scattering of dust.

[0062]

[A table 1]

表 1

	アクリル系 多層構造ポ リマー粉体	ポリマーの 溶融開始温度 (℃)	凝 固 粉				乾 燥 特 性	
			含水率 (%)	孔径 5 μ m以下 の空隙体積 (cc/g)	平 均 粒 径 (μ m)	微粉の 割 合 (%)	圧搾脱水 速 度 (kg/H)	流動乾燥後 の含水率※ (%)
実施例 1	ポリマーA	235	55	0.63	480	26	450	0
2	ポリマーB	275	56	0.63	340	33	450	0
3	ポリマーC	275	58	0.65	300	38	400	0
4	ポリマーD	275	35	0.30	320	32	460	0
比較例 1	ポリマーE	235	85	1.00	460	38	210	17
2	ポリマーF	235	118	1.20	310	45	180	25
3	ポリマーG	235	55	0.63	180	65	280	0

※ 流動乾燥は40分間実施

[0063]

[A table 2]

表 2

	乳 化 剤		全 透 (%)	曇 価 (%)	Y I	アイゾット 衝撃強度 (kg-cm/cm ²)	金属腐食性
	物 質 名	添加量 (部)					
実施例 2	乳 化 剤 A	3.0	92.1	0.9	0.8	4.8	○
実施例 5	乳 化 剤 B *	3.0	92.5	1.0	0.8	4.7	○
実施例 6	N-ラウロイルコシン酸 ナトリウム	2.85	91.8	1.1	0.8	4.6	△
実施例 7	パルチミン酸カリウム	3.25	92.1	1.1	1.0	4.7	△
実施例 8	ジオクチルスルホコハク酸 ナトリウム	2.70	92.3	1.0	0.9	4.8	△
実施例 9	ラウリル硫酸ナトリウム	2.75	92.0	1.2	0.9	4.7	△

乳化剤 B* : モノ-n-ブチルフェニルヘキサオキシエチレンリン酸ナトリウムと

ジ-n-ブチルフェニルペンチルフェニルヘキサオキシエチレンリン酸ナトリウムの

1 : 1 混合物

[0064]

[Effect of the Invention] According to this invention, the coagulation powder of acrylic multilayer-structure polymer with comparatively few rates of fines is obtained with specific opening structure, this coagulation powder fits the desiccation methods, such as a squeezing dehydration extruder, and that drying efficiency is excellent.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] The outline block diagram of the biaxial screw squeezing dehydration extruder used for measurement of dehydration speed.

[Drawing 2] The block diagram of the screw of the extruder shown in drawing 1 .

[Translation done.]

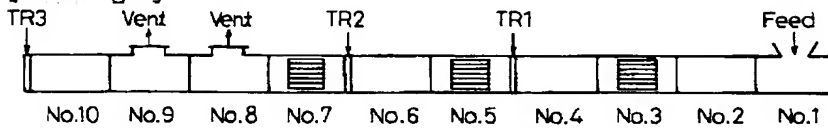
* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

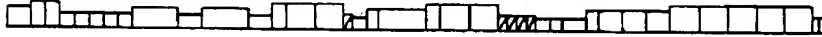
- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

[Drawing 1]



[Drawing 2]



[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

特許第3217225号
(P3217225)

(45) 発行日 平成13年10月9日(2001.10.9)

(24) 登録日 平成13年8月3日(2001.8.3)

(51) IntCl.⁷

識別記号

F I

C 0 8 F 265/04

C 0 8 F 265/04

C 0 8 L 51/00

C 0 8 L 51/00

請求項の数12(全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平7-37108

(22) 出願日 平成7年2月24日(1995.2.24)

(65) 公開番号 特開平8-245854

(43) 公開日 平成8年9月24日(1996.9.24)

審査請求日 平成9年12月26日(1997.12.26)

(31) 優先権主張番号 特願平7-4179

(32) 優先日 平成7年1月13日(1995.1.13)

(33) 優先権主張国 日本(J P)

(73) 特許権者 000006035

三菱レイヨン株式会社

東京都港区港南一丁目6番41号

(72) 発明者 松田 薫

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイ

ヨン株式会社 大竹事業所内

(72) 発明者 宇野 博文

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイ

ヨン株式会社 大竹事業所内

(72) 発明者 鳥谷 明弘

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイ

ヨン株式会社 大竹事業所内

(74) 代理人 100077517

弁理士 石田 敬 (外3名)

審査官 内田 靖恵

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アクリル系多層構造ポリマー粉体

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリマーの熔融開始温度が235℃以上であり、かつ、内層に単独で重合した場合のガラス転移温度T_gが25℃以下であるポリマーを含む少なくとも1層の軟質重合体層と、および最外層に単独で重合した場合にT_gが50℃以上であるポリマーを含む硬質重合体層とを有するアクリル系多層構造ポリマーの乳化ラテックスを凝固して得られる凝固粉を含むアクリル系多層構造ポリマー粉体であって、乾燥後の凝固粉の粒径212μm以下の微粉の割合が40重量%以下であり、かつ、乾燥後の凝固粉の水銀圧入法で測定した孔径5μm以下の空隙体積が単位重量当たり0.7cc以下であるアクリル系多層構造ポリマー粉体。

【請求項2】 軟質重合体層が、炭素数8以下のアルキル基を有するアルキルアクリレート40～90重量%お

2

よびこれらと共重合可能な少なくとも1つのビニル基を有する単官能性単量体10～60重量%、およびこれら単量体成分100重量%に対してグラフト交叉剤0.1～10重量%および少なくとも2つのビニル基を有する多官能性架橋剤0.1～10重量%からなるポリマーを含む請求項1記載の粉体。

【請求項3】 硬質重合体層が、炭素数4以下のアルキル基のアルキルメタクリレート60～100重量%およびこれらと共重合可能な不飽和単量体0～40重量%からなるポリマーを含む請求項1または2記載の粉体。

【請求項4】 アクリル系多層構造ポリマーの、全量に対する最外層の割合が10～60%重量である請求項1～3のいずれかに記載の粉体。

【請求項5】 アクリル系多層構造ポリマーが、(α)炭素数8以下のアルキル基を有するアルキルアクリレー

トおよびスチレンから選ばれる少なくとも1種5～70重量%、メチルメタクリレート30～95重量%、およびこれらの単量体成分100重量%に対して0.2～5重量%のグラフト交叉剤および1～5重量%の多官能性架橋剤からなる混合物を重合して得られる20～30重量%の最内層重合体、(β)炭素数8以下のアルキル基を有するアルキルアクリレート70～90重量%、芳香族ビニル単量体10～30重量%、およびこれらの単量体成分100重量%に対して1～3重量%のグラフト交叉剤および0.1～1重量%の多官能性架橋剤からなる混合物を重合して得られる25～45重量%の中間層重合体、および(γ)メチルメタクリレート85～97重量%および炭素数4以下のアルキルアクリレート3～15重量%からなる混合物を重合して得られる35～55重量%の最外層重合体、の3層構造からなる請求項1～4のいずれかに記載の粉体。

【請求項6】メタクリル酸メチル80～100重量%、炭素数8以下のアルキル基を有するアルキルアクリレート0～20重量%、およびこれらと共重合可能なビニル系不飽和単量体0～20重量%からなるメタクリル系樹脂をさらに含む請求項1～5のいずれかに記載の粉体。

【請求項7】所定のモノマーを分子中に $-PO_2M$ 、または $-PO_2M$ （ここで、Mはアルカリ金属またはアルカリ土類金属を表す）で表される基を有する化合物を乳化剤として用いて重合して、ポリマーの溶融開始温度が235℃以上であり、かつ、内層に単独で重合した場合のガラス転移温度T_gが25℃以下であるポリマーを*

*含む少なくとも1層の軟質重合体層と、および最外層に単独で重合した場合にT_gが50℃以上であるポリマーを含む硬質重合体層とを有するアクリル系多層構造ポリマーの乳化ラテックスを製造し、この乳化ラテックスを、線速度0.5m/秒以下で、濃度1.8～20重量%の酢酸カルシウムを含む水溶液からなる温度90℃以上の凝固剤溶液中に流し込み、凝固させることを含むアクリル系多層構造ポリマー粉体の製造方法。

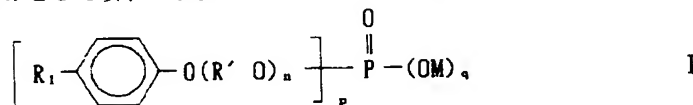
【請求項8】軟質重合体層のポリマーが、炭素数8以下のアルキル基を有するアルキルアクリレート40～90重量%およびこれらと共重合可能な少なくとも1つのビニル基を有する単官能性単量体10～60重量%、およびこれら単量体成分100重量%に対してグラフト交叉剤0.1～10重量%および少なくとも2つのビニル基を有する多官能性架橋剤0.1～10重量%を用いて重合される請求項7記載の方法。

【請求項9】硬質重合体層のポリマーが、炭素数4以下のアルキル基のアルキルメタクリレート60～100重量%およびこれらと共重合可能な不飽和単量体0～40重量%を用いて重合される請求項7または8記載の方法。

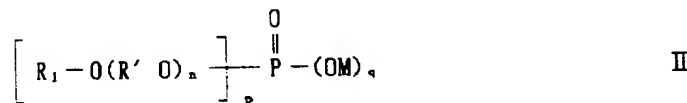
【請求項10】酢酸カルシウム水溶液の濃度が1.8～5重量%である請求項7～9のいずれかに記載の方法。

【請求項11】乳化剤が下記一般式〔1〕および〔2〕で表される化合物から選ばれる少なくとも1種である請求項7～10のいずれかに記載の方法。

〔化1〕



〔化2〕



（ただし、R₁はそれぞれ炭素数4～8のアルキル基またはアルケニル基を表し、R'はそれぞれエチレン基またはプロピレン基を表し、Mはそれぞれアルカリ金属またはアルカリ土類金属を表し、nは4～8の整数であり、pおよびqはそれぞれ1または2であり、p+qは3である）

【請求項12】ポリマーの溶融開始温度が235℃以上であり、かつ、内層に単独で重合した場合のガラス転移温度T_gが25℃以下であるポリマーを含む少なくとも1層の軟質重合体層と、および最外層に単独で重合した場合にT_gが50℃以上であるポリマーを含む硬質重合体層とを有するアクリル系多層構造ポリマーの乳化ラテックスを凝固して得られる凝固粉であって、乾燥後に

粒径212μm以下の微粉の割合が40重量%以下であり、かつ、水銀圧入法で測定した孔径5μm以下の空隙体積が単位重量当たり0.7cc以下であるアクリル系多層構造ポリマー粉体を与えるような凝固粉を、圧搾脱水方法により乾燥させることを含む、顆粒状の多層構造ポリマー粉体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、アクリル系多層構造ポリマー粉体に関する。本発明は、特に、乳化重合物のポリマーラテックスから得られる凝固粉を含み、優れた乾燥特性を有するアクリル系多層構造ポリマーの粉体に関する。

【0002】

【従来の技術】メタクリル系樹脂は、優れた耐候性、光沢および透明性を有しているが、一方では耐衝撃性が低いという欠点を有しており、その向上が望まれている。耐候性を保持したまま耐衝撃性を付与するためにはアクリル系エラストマーを導入することが有効な手段であり、これまでにゴム状ポリマー—硬質状ポリマーの2層構造ポリマーや半ゴム状ポリマー—ゴム状ポリマー—硬質状ポリマーの3層構造ポリマー等を混合する方法が知られている（米国特許第3808180号、第3843753号および第4730023号明細書および特開昭62-230841号公報）。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】これらの方法において、メタクリル系樹脂本来の光沢および透明性を犠牲にすることなく耐衝撃性を付与させるためには、多層構造ポリマー中のアルキルアクリレート等のゴム状成分の含有割合を小さくしメタクリル酸アルキルエステルなどの硬質単量体成分の割合を比較的大きくすることが必要となる。なぜなら、アクリルエラストマーは温度に対する屈折率の変化が大きいため、ゴム状成分の割合が多くなると、温度変化により光学特性が損なわれやすくなるからである。従って、このような多層構造ポリマーは、必然的に硬質状のものになり、溶融開始温度が235℃を超えるような比較的高いものになる。

【0004】一方、多層構造ポリマーは、一般的には乳化重合によって製造され、この乳化ラテックスを凝固した後、脱水乾燥工程を経て得られる。この際、溶融開始温度が比較的高いような硬質状の多層構造ポリマーは、凝固時にラテックス中のポリマー粒子同士の融着が起り難く、回収した湿潤状態でのポリマーの含水率が比較的高くなりやすい傾向がある。その結果、圧搾脱水押出機や流動乾燥機等を用いて乾燥させる際に多くの熱量を要することになり、乾燥効率が低下し、製品コストの上昇を招くことが問題となる。

【0005】そこで、本発明者らは、このような状況に鑑み、ポリマーの溶融開始温度が235℃以上である比較硬質状のアクリル系多層構造ポリマーの乾燥効率に優れた凝固粉の粉体構造について検討した結果、凝固粉が特定の空隙構造を持ち、かつ、微粉の割合が比較的小さいものが圧搾脱水押出機等の乾燥方法に適し、その乾燥効率に優れていることを見出した。

【0006】

【課題を解決するための手段】従って、本発明は、ポリマーの溶融開始温度が235℃以上であり、かつ、内層に単独で重合した場合のガラス転移温度T_gが25℃以下であるポリマーを含む少なくとも1層の軟質重合体層と、および最外層に単独で重合した場合にT_gが50℃以上であるポリマーを含む硬質重合体層とを有するアクリル系多層構造ポリマーの乳化ラテックスを凝固して得

られる凝固粉を含むアクリル系多層構造ポリマー粉体であって、乾燥後の凝固粉の粒径212μm以下の微粉の割合が40重量%以下であり、かつ、乾燥後の凝固粉の水銀圧入法で測定した孔径5μm以下の空隙体積が乾燥単位重量当たり0.7cc以下であるアクリル系多層構造ポリマー粉体を提供する。

【0007】本発明に有用な多層構造ポリマーは、内層に単独で重合した場合のガラス転移温度が25℃以下であるポリマーを含む少なくとも1層の軟質重合体層を有し、また最外層に単独で重合した場合のT_gが50℃以上であるポリマーを含む硬質重合体層を有する。軟質重合体層を構成するポリマーとしては、例えば、炭素数8以下のアルキル基を有するアルキルアクリレート40～90重量%およびこれらと共重合可能な少なくとも1つのビニル基を有する単官能性単量体10～60重量%、およびこれら単量体成分100重量%に対してグラフト交叉剤0.1～10重量%および少なくとも2つのビニル基を有する多官能性架橋剤0.1～10重量%からなるポリマーがある。このアルキルアクリレートと単官能性単量体の割合は、樹脂組成物の透明性が要求される場合に屈折率により決定される。アルキルアクリレートが40%未満では、得られるポリマーの耐衝撃性が低下し易い。この軟質重合体のT_gは、低いほど得られる樹脂組成物の低温時における耐衝撃性が良好になり、単独で重合した場合のT_gが25℃以下、さらに好ましくは10℃以下である。

【0008】炭素数8以下のアルキル基を有するアルキルアクリレートの例としては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレートなどが挙げられ、好ましくはn-ブチルアクリレートである。これらは単独または2種以上の組み合わせで用いられる。共重合可能な単官能性単量体の例としては、スチレン、ビニルトルエン、α-メチルスチレンなどの芳香族不飽和単量体およびフェニルメタクリレート、ナフチルメタクリレートなどのビニル単量体が挙げられる。特に屈折率を調整するための単量体としては、スチレンが好ましい。

【0009】グラフト交叉剤とは、官能基の少なくとも1個の反応性が他の反応性と異なるものであり、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸およびフマル酸のアリルエステルが挙げられるが、特にアリルアクリレートおよびアリルメタクリレートが好ましい。また、多官能性架橋剤とは、複数の官能基の反応性が同じものであり、例えば、1,3-ブチレンジメタクリレートおよび1,4-ブタンジオールジアクリレートが挙げられる。

【0010】一方、最外層を構成するポリマーは、単独で重合した場合のT_gが50℃以上になる硬質重合体であり、例えば、炭素数4以下のアルキル基のアルキルメ

タクリレート60～100重量%およびこれらと共重合可能な不飽和単量体0～40重量%からなるものが挙げられる。炭素数4以下のアルキル基を有するアルキルメタクリレートの例としては、メチルメタクリレート、エチルメタクリレートおよびn-ブチルメタクリレートが挙げられ、特にメチルメタクリレートが好ましい。また、これらと共重合可能な不飽和単量体の例としては、グラフト交叉剤および多官能性架橋剤を除く上記したすべての単量体のほかに、1, 3-ブタジエン、2, 3-ブタジエン、ビニルトルエン、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどが挙げられ、これらは単独または2種以上の組み合わせで用いられる。

【0011】この最外層は、内層部とグラフト結合して、弾性体とマトリックス樹脂との相溶性を向上させ、かつ、弾性体を被覆することによって取扱いを容易にする働きがある。そのため、全量に対する最外層の割合は10重量%以上60重量%以下であるのが好ましい。10重量%未満では、マトリックス樹脂との相溶性が悪くなるとともに、弾性体の被覆が不完全になるため、粘着性が大きくなり、取扱い性が悪くなることがある。また、60重量%を超えると、全体に占める弾性体の含有量が少なくなり、耐衝撃性の向上効果が発現しにくい。

【0012】なお、本発明における多層構造ポリマーの内層および最外層に関しては、Tgおよび組成が前記の条件を満たすものであれば任意の構造にすることができる。そのため、内層は少なくとも1層の軟質重合体層をもっていれば、中間層や最内層を有する2層以上の多層構造であってもよい。具体的な構造としては、例えば、内層が軟質重合体層、外層が硬質重合体層の2層構造重合体、または最内層が硬質重合体層、中間層が軟質重合体層、最外層が硬質重合体層である3層構造重合体、または最内層が軟質重合体層、第二層が硬質重合体層、第三層が軟質重合体層、最外層が硬質重合体層である4層構造重合体などが挙げられる。これらのいずれの構造においても、最外層以外の硬質重合体層のTgおよび軟質重合体層のうち1層以外の層のTgは限定されない。

【0013】本発明におけるアクリル系多層構造ポリマーのさらに具体的な例としては、炭素数8以下のアルキル基を有するアルキルアクリレートおよびスチレンから選ばれる少なくとも1種5～70重量%、メチルメタクリレート30～95重量%、およびこれらの単量体成分100重量%に対して0.2～5重量%のグラフト交叉剤および1～5重量%の多官能性架橋剤からなる混合物を重合して得られる20～30重量%の最内層重合体、

(β)炭素数8以下のアルキル基を有するアルキルアクリレート70～90重量%、芳香族ビニル単量体10～30重量%、およびこれらの単量体成分100重量%に対して1～3重量%のグラフト交叉剤および0.1～1重量%の多官能性架橋剤からなる混合物を重合して得ら

れる25～45重量%の中間層重合体、および(γ)メチルメタクリレート85～97重量%および炭素数4以下のアルキルアクリレート3～15重量%からなる混合物を重合して得られる35～55重量%の最外層重合体、の3層構造からなるものを挙げることができる。

【0014】炭素数8以下のアルキル基を有するアルキルアクリレートおよび炭素数4以下のアルキル基を有するアルキルアクリレートとしては、例えば、前述したものがある。また、グラフト交叉剤および多官能性架橋剤も、例えば、前述したものであってよい。本発明におけるアクリル系多層構造ポリマーは乳化重合によって製造され、乳化重合は上記のポリマー構成単位を形成し得る範囲で、任意の単量体組成をもって実施される。

【0015】重合開始の方法は、特に限定されないが、ラジカル重合開始剤として、例えば、ベンゾイルパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、過酸化水素などの過酸化物、アゾビスイソブチロニトリルなどのアゾ化合物、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム等の過硫酸化合物、過塩素酸化合物、過ホウ酸化合物、または過酸化物と還元性スルホキシ化合物との組み合わせからなるレドックス系開始剤を用いて行われるのが好ましい。

【0016】そして、前記単量体および重合開始剤などは、一括添加法、分割添加法、連続添加法、モノマー添加法、エマルジョン添加法などの公知の任意の方法で添加されてもよい。また、反応をスムーズに進めるために反応系を窒素置換するとか、残量単量体を除去するために反応終了後反応系を昇温するとか、特別な触媒を添加するとかの方法がとられてもよい。

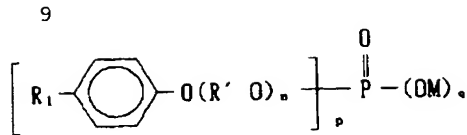
【0017】各層のポリマーを形成し得るための重合温度は、各層ともに、好ましくは30～120℃、より好ましくは50～100℃の範囲である。また、単量体/水の比は、特に限定されず、1/1～1/5程度、通常1/1.5～1/3の範囲であるのがよい。その他、連鎖移動剤、紫外線吸収剤などの、通常重合時に添加する添加剤を用いることができる。

【0018】また、本発明において使用される乳化剤は、特に限定されるものではないが、分子中に $-PO_3M$ 、または $-PO_3M$ （ここで、Mはアルカリ金属またはアルカリ土類金属を表す）で表される基を有する化合物を用いるのが、後述する如き酢酸カルシウム水溶液で凝固させることにより得られるポリマーをメタクリル系樹脂に添加した際に、その樹脂組成物を用いて得られる成形品の着色も発生せず、かつ、その樹脂組成物の金属腐食性が小さくなり、好ましい。

【0019】乳化剤の具体例としては、下記の一般式〔1〕または〔2〕

【0020】

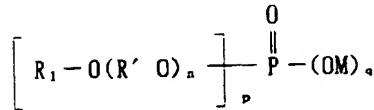
〔化3〕



I

【0021】

* * 【化4】



II

【0022】（ただし、 R_1 はそれぞれ炭素数4～8のアルキル基またはアルケニル基を表し、 R' はそれぞれエチレン基またはプロピレン基を表し、 M はそれぞれアルカリ金属またはアルカリ土類金属を表し、 n は4～8の整数であり、 p および q はそれぞれ1または2であり、 $p+q$ は3である）で表されるリン酸エステル塩またはそれらの混合物を挙げることができ、表されるリン酸エステル塩またはそれらの混合物があり、好ましいリン酸エステル塩としては、モノ- n -ブチルフェニルペンタオキシエチレンリン酸、ジ- n -ブチルフェニルペンタオキシエチレンリン酸、モノ- n -ペンチルフェニルヘキサオキシエチレンリン酸、ジ- n -ペンチルフェニルヘキサオキシエチレンリン酸、モノ- n -ヘプチルフェニルペンタオキシエチレンリン酸、ジ- n -ヘプチルフェニルペンタオキシエチレンリン酸、モノ- n -ペンチルオキシヘプタオキシエチレンリン酸、ジ- n -ペンチルオキシヘプタオキシエチレンリン酸、モノ- n -ヘキシルオキシペンタオキシエチレンリン酸またはジ- n -ヘキシルオキシペンタオキシエチレンリン酸のアルカリ金属塩またはアルカリ土類金属塩が挙げられる。かかるアルカリ金属としてはナトリウムまたはカリウムが好ましく、アルカリ土類金属としてはカルシウムまたはバリウムが好ましい。これらのリン酸エステル塩は、それぞれを単独でまたはそれぞれのモノエステルとジエステルとの混合物として使用することができる。

【0023】また、上記のリン酸エステル塩の使用量は、重合させる単量体の種類、重合条件などと密接に関連するので、一概に決定することはできないが、本発明においては単量体100重量部に対して好ましくは0.1～10重量部、より好ましくは0.5～5重量部の範囲である。本発明における乳化ラテックスからポリマーを回収する凝固方法としては、特に限定はないが、乾燥効率を高めるためには凝固粉の含水量が少なく、かつ、微粉量が少なくなる方法が好ましい。具体的には、例えば、乳化重合により得られたラテックスを、線速度0.5m/秒以下で、濃度1.8～20重量%の酢酸カルシウムを含む水溶液からなる温度90℃以上の凝固剤溶液中に流し込み、凝固させる方法が挙げられる。

【0024】目的とする含水量が少なくかつ微粉の割合が小さい凝固粉を得るための凝固剤溶液の温度は、所望のポリマーを形成し得る単量体の種類、量あるいは攪拌

による剪断力などの凝固条件の影響を受けるため一概には決定できないが、一般には90℃以上、好ましくは90℃～100℃の範囲である。凝固液温度が90℃未満では、凝固粉の含水量が高く、また微粉量が多くなることがある。

【0025】凝固剤の種類も、特に限定されることはないが、含水量を少なくするためには凝析力が比較的大きなカルシウムイオンを含有する水溶性の化合物が好ましく、酢酸カルシウム水溶液を用いるのがよい。酢酸カルシウム水溶液の濃度は、一般には1.8～20重量%、好ましくは1.8～5重量%である。1.8重量%未満では安定してポリマーを回収できない場合や凝固粉の含水率が高くなることもあり、また20重量%を超えると酢酸カルシウム溶液の温度変化により酢酸カルシウムが析出することがあり、好ましくない。なお、コストの点から、酢酸カルシウムの使用量は少ない方が好ましい。

【0026】凝固剤としては、他に、硫酸マグネシウムや硫酸アルミニウムを用いることができるが、硫酸マグネシウムによる凝固では凝析力が弱いので、100℃以下の温度では含水量が比較的多いものになる。このため、この方法で含水量を低くするためには、回収した湿潤状のポリマーを高温加圧処理する必要がある。一方、硫酸アルミニウムによる凝固では、アルミニウムイオンの凝析力が強いので含水量は比較的小さくなるが、得られるポリマーをメタクリル系樹脂に添加した際に樹脂組成物が黄味を帯びてその光学特性が低下し、また熱着色性の大きいものになる傾向がある。

【0027】回収に用いる酢酸カルシウムを必要に応じて他の酸や塩基と併用することも可能であるが、硫酸塩や炭酸塩などの無機塩と併用する際には未溶解性のカルシウム塩になるので好ましくない。ラテックスを凝固液中に流し込むときの速度も、他の凝固条件の影響を受けるため一概に決定することはできないが、線速度を0.5m/秒以下にしてなるべく低速で凝固液中に流し込み、凝固させるのがよい。線速度が0.5m/秒を超える場合、凝固粉の含水量が比較的多くなり易い。

【0028】乳化ラテックスを凝固して得られた凝固粉（湿潤状ポリマー）は、通常、1～100倍程度の水で水洗される。その後、遠心脱水機やデカンタ脱水機により脱水後、圧搾脱水機や流動乾燥機などを用いて乾燥させる。この際の乾燥は、凝固粉の含水量が低いほど乾燥

速度が速くなり、効率的である。ここで、問題とされる水は、凝固粉中に存在する大きさが数 μm 以下の微小空隙に存在する。そのため、凝固粉を乾燥した後の水銀圧入法で測定した孔径 $5\mu\text{m}$ 以下の空隙体積が乾燥単位重量当たり 0.7cc 以下となるものが含水量が少なくなり、乾燥効率に優れている。孔径 $5\mu\text{m}$ 以下の空隙体積が乾燥単位重量当たり 0.7cc 以上のものでは、凝固粉中の含水量が相対的に多くなるため、乾燥速度が遅くなる。

【0029】また、圧搾脱水押出機を用いて効率的に乾燥させるための凝固粉の性状は、含水量を少なくするだけでなく、凝固粉の平均粒径が大きく、微粉量が少ないことが有効である。具体的には、乾燥後に、上記の空隙構造を有し、かつ、粒径が $212\mu\text{m}$ 以下である微粉の割合が40重量%以下となるような凝固粉であるのがよい。乾燥後に粒径 $212\mu\text{m}$ 以下の微粉の割合が40重量%超となるような凝固粉では、凝固粉の供給量を上げると圧搾部で脱水された水の滞留が著しくなり、サージ現象が起こりやすくなる。そのため、圧搾脱水押出機への凝固粉の供給が制限され、限界供給量が少なくなる。

【0030】圧搾脱水機による乾燥では、顆粒状で、ハンドリング性に優れる乾燥粉が得られるので、特に好ましい。流動乾燥機による乾燥では、高密度が低くなり易く、粉体としての流動性もよくないことが多く、ブロッキングが起こりやすくなる。また、微粉状となるため、飛散し易く、作業性に劣ったり、粉塵爆発の危険性も残されているという問題もある。圧搾脱水による乾燥では、このような不具合を解消し、極めて作業性に優れた顆粒状の粉体が得られる。

【0031】乾燥して得られた多層構造ポリマー粉体は、メタクリル樹脂および必要に応じて安定剤、可塑剤、染料などを加え、ヘンシェルミキサー等で混合後、押出機を用いて $200\sim 300^\circ\text{C}$ で熔融混練するなどの公知の方法で処理することができ、射出成形法等の公知の方法で成形することができる。このとき用いられるメタクリル樹脂の性状については特に限定されないが、例えば、メタクリル酸メチル80～100重量%、炭素数8以下のアルキル基を有するアルキルアクリレート0～20重量%、およびこれらと共重合可能なビニル系不飽和単量体0～20重量%からなるものが挙げられる。炭素数8以下のアルキル基を有するアルキルアクリレートの例としては、前述したものがある。

【0032】多層構造ポリマー粉体とメタクリル樹脂との混合の際、その混合比は特に限定されず、場合によってはそのすべてが多層構造ポリマー粉体であってもよい。ただし、成形加工性を維持するためには多層構造弾性体の含有量として1～50重量%が好ましい。

【0033】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに説明す

る。なお、実施例中の「部」は「重量部」を表し、「%」は「重量%」を表す。また、実施例中の光学特性およびアイゾット衝撃強度の評価は、下記の条件で射出成形して得られる試験片を用いて行った。

【0034】射出成形機：(株)日本製鋼所製、V-17-65型スクリー式自動射出成形機

射出成形条件：シリンダー温度 250°C 、射出圧 $700\text{kg}/\text{cm}^2$

試験片サイズ： $110\text{mm}\times 110\text{mm}\times 2\text{mm}$

10 $70\text{mm}\times 12.5\text{mm}\times 6.2\text{mm}$

1. ポリマーの熔融開始温度は、フローテスターを用い、下記の条件下に測定した。

【0035】

シリンダー圧力： $20\text{kgf}/\text{cm}^2$

ダイ：L=10.00mm D=1.00mm

剪断応力： $4.903\text{E}5\text{dyn}/\text{cm}^2$

測定開始温度： 100°C

昇温速度： $6.0^\circ\text{C}/\text{分}$

余熱時間： 300秒

20 2. 含水率(W_c)%は、湿潤状ポリマー5gを 180°C で1時間熱風乾燥して乾燥重量(W_d)を測定し、式： $W_c = [(5 - W_d) / W_d] \times 100$ を用いて求めた。

3. 平均粒径の測定は、以下の手順で行った。すなわち、湿潤状ポリマーを 75°C で2時間乾燥させて得られた乾燥粉約10gを、目開き $63\mu\text{m}$ 、 $106\mu\text{m}$ 、 $212\mu\text{m}$ 、 $300\mu\text{m}$ 、 $500\mu\text{m}$ 、 $850\mu\text{m}$ 、 $1400\mu\text{m}$ および $2000\mu\text{m}$ の篩いを目開きの大きいものを上にして順に重ねたものの最上段に入れて電動振動機によって30分間ふるい分けを行った。その後、各段の篩いの上にある粉体重量を測定し、篩いの目開き下を通過した重量を積算し、試料重量に対する粒径平均値を求めた。

4. 微粉の割合は、3と同じ手順で操作を行い、 $212\mu\text{m}$ の篩いを通過した粉体重量から試料重量に対する割合を求めることにより行った。

5. 孔径体積の測定は、湿潤状ポリマーを 75°C で24時間乾燥させて得られた乾燥粉を試料として用いて行った。この試料(約0.12g)をガラス製キャピラリーに加え、30分間脱気して真空状態にした後、キャピラリー中に水銀を充填し、ポロシメーター(アムコ MODE L 2000型)を用いて測定した。

6. 金属腐食性は、押出ベレット中に鏡面研磨した一般軟鋼を入れ、 250°C で60分間保持し、表面を観察し、下記により評価した。

【0036】○……表面の変化なし

△……表面の金属光沢が低下

×……表面の金属光沢が失われた

7. 全透(全光線透過率)は、ASTM D-1003
50 に準拠して測定した。

8. 曇価は、ASTM D-1003に準拠して測定した。

9. YI値は、ASTM D-1925に準拠して測定した。

10. アイゾット衝撃強度(ノッチ付き)は、ASTM D-256に準拠して測定した。

11. 流動乾燥特性は、乾燥粉量で500gになるように計量した湿潤状ポリマー $\{5 \times (100 + W_c)\}$ gを温風温度70℃、風量71cm³/秒、温風の吹き出し速度40cm/秒の条件で40分間乾燥し、その時の含水率を求めることにより評価した。

12. 圧搾脱水押出機における脱水速度は、下記の要領で求めた。

【0037】

圧搾脱水押出機： 東芝機械株式会社製 TEM-120 2軸型方式

バレル口径： 120mm

スクリュー回転数： 50~200rpm

脱水用スリット間隔：0.2mm

シリンダー設定温度：C1/C2/C3/C4/C5/C6=140/180/180/150/150/150(℃)

上記の装置は、総数10個のバレルブロックNo. 1~No. 10を2本の各スクリュー軸芯がそれぞれ平行になるように連結固定して構成され、バレル内部には2本の同一形状をもつスクリューが互いに噛み合った状態で軸芯を平行にして挿入されている。

【0038】バレルの構成は、図1に示す如く、バレルブロックNo. 1, 2, 4, 6, 8, 9および10は通常の2軸押出機に使用されるものと同一構造であり、格別の構造を有しないバレルブロックからなる。No. 3, 5および7の各バレルブロックの側面には液体のみを通すようなスリット間隔をもつ脱水用スリットが多数形成されている。バレルブロック No. 1の上面の原料投入口にはホッパーが取り付けられ、ホッパーの上方には原料投入装置が配設されている。

【0039】以上の構成からなるバレルに挿入されるスクリューは、様々な構成が採れるように多種のスクリュー構造および長さをもつスクリューブロックおよびニーディングディスクを適宜組み合わせで構成される。本実施例では、各種スクリューブロックとニーディングディ*

* スクを組み合わせ、同一構造で全長が4465mmのスクリューを2本得ている。

【0040】図2は上記スクリューの軸方向構造を示しており、バレルの先端に向けてスクリューSブロック長/リード長(個数)またはニーディングディスクNブロック長/枚(個数)が、駆動軸側から長さ調整用の2枚の5mmのOリング、S160/160(5), S130/130(3), S65/130(1), N130/7(1), N65/5(1), N80/7(1), L50/100(4), S160/160(2), S80/160(1), S260/130(1), S65/130(1), N80/7(1), L50/100(1), S160/160(2), S80/160(1), N130/7(1), S260/130(1), N130/7(1), S260/130(1), N80/7(5), S80/160(2), S130/130(1)の順序で結合されている。なお、この記載中、Sはスクリューブロックを、Nはニーディングディスクを示すとともに、Lの付されたブロックはねじれ方向が左回りを意味し、Lの付されていないブロックは右回り即ち順方向を意味する。

【0041】かかる構成からなる2本一對のスクリューが互いに噛み合った状態で上記バレル2に貫通挿入され、その基端は変速機能を備える駆動源に連結される。従って、こうして得られる本実施例の2軸押出型脱水機は、バレルブロックNo. 1の部分の原料投入部、バレルブロック No. 3, 5, 7が脱液部、バレルブロックNo. 4, 6がニーディングディスクおよび逆スクリューブロックからなる圧搾部を構成している。

【0042】このような二軸型圧搾脱水押出機に、凝固後に遠心脱水して得られた湿潤状のポリマーを原料供給口から供給したとき、バレルブロックNo. 10の出口からフレック状の溶融したポリマーが得られる。各湿潤状ポリマーの脱水速度は、湿潤状ポリマーの供給量と駆動軸の回転数をバランスを保ちながら上げていったとき安定的にフレック状のポリマーが得られる上限の供給量を乾燥ポリマー量で示した。

【0043】実施例1

(A) ステンレススチール製反応容器に脱イオン水300部を仕込んだ後加熱し、内温が80℃になった時点で下記組成の混合物を投入した。

脱イオン水	5部
ホルムアルデヒドナトリウムスルホキシラート	0.48部
二水塩(以下、ロンガリットという)	
硫酸第1鉄	0.4×10^{-6} 部
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム	1.2×10^{-6} 部

得られた混合物を80℃で15分間保持後、あらかじめ ※ テックスの重合率は99%以上であった。

窒素置換しておいた下記組成の混合物を2時間かけて滴

【0044】

下し、80℃に保ったまま1時間重合した。得られたラ*

メタクリル酸メチル54.0%、スチレン5.0% 40部

15

16

およびアクリル酸ブチル41.0%の混合物

1,3-ブチレンジメタクリレート

1.1部

マレイン酸ジアリル

0.14部

t-ブチルヒドロパーオキシド

0.08部

モノ-n-ベンチルフェニルヘキサオキシエチレン

1.20部

リン酸ナトリウムとジ-n-ベンチルフェニルヘキ

サオキシエチレンリン酸ナトリウムの1:1混合物

(以下、乳化剤Aという)

(B)引き続き、80℃で、上記反応器内に下記組成の混合物(イ)を投入し、15分間保持した後、あらかじめ

め窒素置換しておいた下記組成の混合物(ロ)を3時間

かけて滴下し、さらに3時間重合した。得られたラテック

(イ) ロンガリット 0.2部

脱イオン水 5部

(ロ) スチレン 10.0部

アクリル酸ブチル 50.0部

1,3-ブチレンジメタクリレート 0.2部

マレイン酸ジアリル 1.0部

クメンヒドロパーオキシド 0.17部

乳化剤A 1.8部

(C)次に、上記反応器内に下記組成の混合物(ハ)を投入し、30分間保持した後、あらかじめ窒素置換しておいた下記組成の混合物(ニ)を4時間かけて滴下し、さらに1時間重合した。得られたラテックスの重合率は※

(ハ) ロンガリット 0.2部

脱イオン水 5部

(ニ) メタクリル酸メチル 57部

アクリル酸メチル 3部

t-ブチルヒドロパーオキシド 0.1部

ノルマルオクチルメルカプタン 0.2部

(D)ステンレス製容器に回収剤として1.8%酢酸カルシウム水溶液を仕込み、攪拌下に90℃に昇温し、先に製造したラテックスを線速度0.5m/秒以下で連続的に添加し、その後30分間この温度に保持した。室温まで冷却した後ポリマーを脱イオン水で洗浄しながら遠心脱水機で濾別して、白色の湿潤状ポリマーを得た。これを圧搾脱水機または流動乾燥機にて乾燥させて、ポリ★

★マーAを得た。この際の凝固粉特性および乾燥特性を表1に示す。

【0047】実施例2

(A)ステンレススチール製反応容器に脱イオン水30部を仕込んだ後加熱し、内温が80℃になった時点で下記組成の混合物を投入した。

ロンガリット 0.48部

硫酸第1鉄 0.4×10⁻⁶部

エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム 1.2×10⁻⁶部

得られた混合物を80℃に15分間保持後、あらかじめ

め窒素置換しておいた下記組成の混合物を2時間かけて滴

下し、80℃に保ったまま1時間重合した。得られたラ☆

メタクリル酸メチル54.0%、スチレン6.0% 40部

およびアクリル酸ブチル40.0%の混合物

1,3-ブチレンジメタクリレート 1.1部

マレイン酸ジアリル 0.14部

t-ブチルヒドロパーオキシド 0.08部

乳化剤A 1.20部

(B)引き続き、80℃で、上記反応器内に下記組成の混合物(イ)を投入し、15分間保持した後、あらかじめ

め窒素置換しておいた下記組成の混合物(ロ)を3時間かけて滴下し、さらに3時間重合した。得られたラテックスの重合率は99%以上であり、粒子径は0.23 μ m

(イ) ロンガリット	0.2部
脱イオン水	5部
(ロ) スチレン	11.0部
アクリル酸ブチル	49.0部
1,3-ブチレンジメタクリレート	0.2部
マレイン酸ジアリル	1.0部
クメンハイドロパーオキシサイド	0.17部
乳化剤A	1.8部

(C) 次に、上記反応器内に下記組成の混合物(ハ)を投入し、30分間保持した後、あらかじめ窒素置換しておいた下記組成の混合物(ニ)を3時間かけて滴下し、さらに1時間重合した。得られたラテックスの重合率は※

(ハ) ロンガリット	0.2部
脱イオン水	5部
(ニ) メタクリル酸メチル	95部
アクリル酸メチル	5部
t-ブチルハイドロパーオキシサイド	0.2部
ノルマルオクチルメルカプタン	0.3部

(D) ステンレス製容器に回収剤として1.8%酢酸カルシウム水溶液を仕込み、攪拌下に90℃に昇温し、先に製造したラテックスを線速度0.5m/秒以下で連続的に添加し、その後この温度に30分間保持した。室温まで冷却した後ポリマーを脱イオン水で洗浄しながら遠心脱水機で濾別して、白色の湿潤状ポリマーを得た。これを圧搾脱水機または流動乾燥機にて乾燥させてポリマーBを得た。この際の凝固粉特性および乾燥特性を表1に示す。

【0051】次に、この粉体2000gとメタクリル樹脂(アクリベット(登録商標)VH:三菱レイヨン

ロンガリット	0.48部
硫酸第1鉄	0.4 $\times 10^{-6}$ 部
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム	1.2 $\times 10^{-6}$ 部

得られた混合物を80℃に15分間保持後、あらかじめ窒素置換しておいた下記組成の混合物を2時間かけて滴下し、80℃に保ったまま1時間重合した。得られたラテ

メタクリル酸メチル33.0%およびアクリル酸メチル67.0%の混合物	40部
1,3-ブチレンジメタクリレート	1.1部
マレイン酸ジアリル	0.14部
t-ブチルハイドロパーオキシサイド	0.08部
乳化剤A	1.20部

(B) 引き続き、80℃で、上記反応器内に下記組成の混合物(イ)を投入し、15分間保持した後、あらかじめ窒素置換しておいた下記組成の混合物(ロ)を3時間かけて滴下し、さらに3時間重合した。得られたラテ

(イ) ロンガリット	0.2部
脱イオン水	5部

* mであった。
【0049】

※ 99%以上であり、粒子径は0.27 μ mであった。
【0050】得られた重合体のラテックスをLx-②とする。

★(株)製品2000gとの混合物を、外形40mmφのスクリー型押出機(株)日本製鋼所製、P-40-26AB-V型、L/D=26)を使用し、シリンダー温度200~260℃、ダイ温度250℃で熔融混練してベレットとし、多層構造アクリル弾性体の含有率25%の耐衝撃性メタクリル樹脂組成物を得た。

【0052】この樹脂組成物の評価結果を表2に示す。
実施例3

30 (A) ステンレススチール製反応容器に脱イオン水300部を仕込んだ後加熱し、内温が80℃になった時点で下記組成の混合物を投入した。

0.48部
0.4 $\times 10^{-6}$ 部
1.2 $\times 10^{-6}$ 部

☆ テックスの重合率は99%以上であった。
【0053】

◆ クスの重合率は99%以上であり、粒子径は0.23 μ mであった。
【0054】

19

20

(ロ) スチレン	11.0部
アクリル酸ブチル	49.0部
1,3-ブチレンジメタクリレート	0.2部
マレイン酸ジアリル	1.0部
クメンハイドロパーオキシド	0.17部
乳化剤A	1.8部

(C) 次に、上記反応器内に下記組成の混合物(ハ)を投入し、30分間保持した後、あらかじめ窒素置換しておいた下記組成の混合物(ニ)を3時間かけて滴下し、*

(ハ) ロングリット	0.2部
脱イオン水	5部
(ニ) メタクリル酸メチル	95部
アクリル酸メチル	5部
t-ブチルハイドロパーオキシド	0.2部
ノルマルオクチルメルカプタン	0.3部

(D) ステンレス製容器に回収剤として1.8%酢酸カルシウム水溶液を仕込み、攪拌下に90℃に昇温し、先に製造したラテックスを線速度0.5m/秒以下で連続的に添加し、その後30分間保持した。室温まで冷却した後ポリマーを脱イオン水で洗浄しながら遠心脱水機で濾別して、白色の湿潤状ポリマーを得た。これを圧搾脱水機または流動乾燥機にて乾燥させてポリマーCを得た。この際の凝固粉特性および乾燥特性を表1に示す。

【0056】実施例4

反応容器に回収剤として2.6%硫酸マグネシウム水溶液を仕込み、攪拌下に90℃に昇温し、実施例2で得られた重合体ラテックスLx-②を線速度0.5m/秒以下で連続的に添加し、その後30分間この温度に保持した。さらに、上記で得られたスラリーを、加圧処理が可能なGL釜に移し、130℃で30分間加圧状態に保った。室温まで冷却した後ポリマーを脱イオン水で洗浄しながら遠心脱水機で濾別して、白色の湿潤状ポリマーを得た。これを圧搾脱水機または流動乾燥機にて乾燥させてポリマーDを得た。この際の凝固粉特性および乾燥特性を表1に示す。

【0057】比較例1

反応容器に回収剤として2.6%硫酸マグネシウム水溶液を仕込み、攪拌下に90℃に昇温し、実施例1で得られた重合体ラテックスLx-①を線速度0.5m/秒以下で連続的に添加し、その後30分間この温度に保持した。室温まで冷却した後ポリマーを脱イオン水で洗浄しながら遠心脱水機で濾別して、白色の湿潤状ポリマーを得た。これを圧搾脱水機または流動乾燥機にて乾燥させてポリマーEを得た。この際の凝固粉特性および乾燥特性を表1に示す。

【0058】比較例2

反応容器に回収剤として1.8%酢酸カルシウム水溶液を仕込み、攪拌下に75℃に昇温し、実施例1で得られた重合体ラテックスLx-①を線速度0.5m/秒以下で連続的に添加し、その後30分間この温度に保持し

* さらに1時間重合した。得られたラテックスの重合率は99%以上であり、粒子径は0.27μmであった。

【0055】

た。室温まで冷却した後ポリマーを脱イオン水で洗浄しながら遠心脱水機で濾別して、白色の湿潤状ポリマーを得た。これを圧搾脱水機または流動乾燥機にて乾燥させてポリマーFを得た。この際の凝固粉特性および乾燥特性を表1に示す。

【0059】比較例3

反応容器に回収剤として1.8%酢酸カルシウム水溶液を仕込み、攪拌下に90℃に昇温し、実施例1で得られた重合体ラテックスLx-①を線速度0.5m/秒以下で連続的に添加し、その後30分間この温度に保持した。室温まで冷却した後ポリマーを脱イオン水で洗浄しながら遠心脱水機で濾別して、白色の湿潤状ポリマーを得た。さらにこの湿潤状ポリマーを大型ヘンシェルミキサーを用いて攪拌を行い、微小粉碎された湿潤状ポリマーを得た。これを圧搾脱水機または流動乾燥機にて乾燥させてポリマーGを得た。この際の凝固粉特性および乾燥特性を表1に示す。

【0060】実施例5～9

乳化剤およびその添加量を表2に示したように変更した以外は、実施例2の操作を繰り返した。結果を表2に示す。

実験例1

実施例2で得られた圧搾脱水押出機による乾燥粉と、流動乾燥機による乾燥粉との特性を比較した。

【0061】品質は双方ともに良好であったが、流動乾燥機による乾燥粉は平均粒径340μmのままであるため、小粒フレーク状で平均粒径が850μmになる圧搾脱水押出粉に比べて微細であり、流動性に乏しく、ブロッキング性にも劣っていた。また、この流動乾燥機による乾燥粉2000gまたは圧搾脱水による小粒フレーク状の乾燥粉2000gとメタクリル樹脂(アクリベツト(登録商標)VH:三菱レイヨン(株)製品)2000gとを賦形のため混合物としたところ、流動乾燥機による乾燥粉は微粉状であるため粉塵の飛散が大きかったが、圧搾脱水による小粒フレーク状の乾燥粉では粉塵の

飛散はほとんどなかった。
【0062】

*【表1】

*

表 1

	アクリル系 多層構造ポ リマー粉体	ポリマーの 溶融開始温度 (℃)	凝 固 粉				乾 燥 特 性	
			含水率 (%)	孔径5 μ m以下 の空隙体積 (cc/g)	平 均 粒 径 (μ m)	微粉の 割 合 (%)	圧搾脱水 速 (kg/H)	流動乾燥後 の含水率※ (%)
実施例 1	ポリマーA	235	55	0.63	480	26	450	0
2	ポリマーB	275	56	0.63	340	33	450	0
3	ポリマーC	275	58	0.65	300	38	400	0
4	ポリマーD	275	35	0.30	320	32	460	0
比較例 1	ポリマーE	235	85	1.00	460	38	210	17
2	ポリマーF	235	118	1.20	310	45	180	25
3	ポリマーG	235	55	0.63	180	65	280	0

※ 流動乾燥は40分間実施

【0063】

※ ※【表2】

表 2

	乳 化 剤		全 透 (%)	曇 価 (%)	YI	アイゾット 衝撃強度 (kg-cm/cm ²)	金属腐食性
	物 質 名	添加量 (部)					
実施例 2	乳 化 剤 A	3.0	92.1	0.9	0.8	4.8	○
実施例 5	乳 化 剤 B*	3.0	92.5	1.0	0.8	4.7	○
実施例 6	N-ラウロイルサルコシン酸 ナトリウム	2.85	91.8	1.1	0.8	4.6	△
実施例 7	パルチミン酸カリウム	3.25	92.1	1.1	1.0	4.7	△
実施例 8	ジオクチルスルホコハク酸 ナトリウム	2.70	92.3	1.0	0.9	4.8	△
実施例 9	ラウリル硫酸ナトリウム	2.75	92.0	1.2	0.9	4.7	△

乳化剤B* : モノ-n-ブチルフェニルヘキサオキシエチレンリン酸ナトリウムと

ジ-n-ブチルフェニルベンチルフェニルヘキサオキシエチレンリン酸ナトリウムの

1 : 1混合物

【0064】

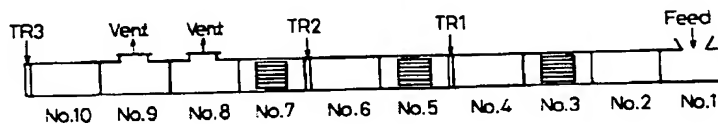
【発明の効果】本発明によれば、特定の空隙構造を持ち
かつ微粉の割合が比較的少ないアクリル系多層構造ポリ
マーの凝固粉が得られ、この凝固粉は圧搾脱水押出機等
の乾燥方法に適し、その乾燥効率が優れている。

★【図面の簡単な説明】

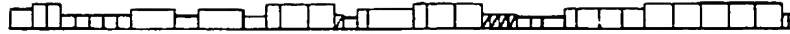
【図1】脱水速度の測定に用いた2軸スクリー圧搾脱
水押出機の概略構成図。

【図2】図1に示す押出機のスクリーの構成図。

【図1】



【図 2】



フロントページの続き

(72)発明者 中内 純
広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイ
ヨン株式会社 大竹事業所内

(58)調査した分野(Int. Cl.⁷, D B 名)
C08F 265/04
C08L 51/00, 51/04